Zur Kenntnis der Merkaptane der Anthrachinonreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

CHARLES TAFEL

AUS

ALLEGHENY

Pa., U. S. A.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Stuttgart

Druck von A. Bonz' Erben

1911.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0157

Zur Kenntnis der Merkaptane der Anthrachinonreihe.

Die in der nachfolgenden Dissertation beschriebenen Versuche knüpfen sich an die seit mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung von Professor Gattermann unternommenen Versuche zur Darstellung der Merkaptane der Anthrachinonreihe.

Mir speziell wurde die Aufgabe gestellt, den Einfluss zu untersuchen, welchen die Einführung tertiärer Amidogruppen in das α-Merkaptan auf die chemischen und färbenden Eigenschaften ausübt.

Als Ausgangsmaterialien dienten mir:

1. 1-Amino-4-Dimethylaminoanthrachinon,
2. 1-Amino-8-Piperidoanthrachinon,
3. 1-Amino-5-Piperidoanthrachinon.

Zunächst sei hervorgehoben, dass diese drei Stoffe bei weitem stärker basische Eigenschaften zeigen als das nichtsubstituierte 1-Aminoanthrachinon.

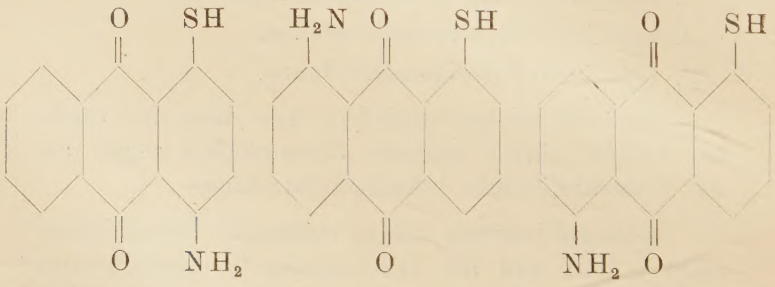
Während letzteres sich in verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst und die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure erfolgen muss, sind die genannten drei tertiär-primären Amine in verdünnter Schwefelsäure lös-

lich, und bei ersterem wurde die Diazotierung auch in einer verdünnten Lösung ausgeführt. Diese stärker basischen Eigenschaften geben sich ferner darin kund, dass beim Verkochen der Diazorhodanide in wässeriger Lösung, wobei ja Schwefelsäure zugegen ist, die Kernrhodanide sich nicht als solche, sondern in Form von Sulfaten abscheiden, die allerdings beim Auswaschen mit Wasser dissoziiert werden. In allen drei Fällen gelang es mir, aus den Diazosulfaten beim Verkochen mit Rhodankalium mit einer Ausbeute von über 90% Kernrhodanide zu erhalten. Ebenso glatt und leicht verlief die Verseifung mit alkoholischem Kali und die Gewinnung von Derivaten der Merkaptane, wie Äther, Disulfid, Thioglykolsäure u. a.

Was die färbenden Eigenschaften der drei Merkaptane anbelangt, so ergab sich folgendes:

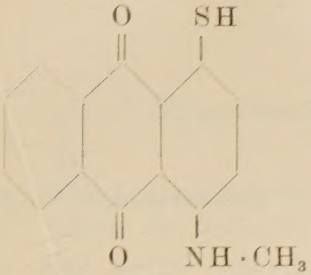
Während das 1-Merkaptan die Wolle als Disulfid gelb anfärbt, wird die Färbung vertieft, wenn eine Amidogruppe eingeführt wird. Diese Vertiefung ist am grössten, wenn die NH_2-Gruppe sich in 4-Stellung zur Merkaptangruppe befindet, sie ist schwächer, wenn die Amidogruppe in die Stellung 8 oder 5 eintritt.

So färben

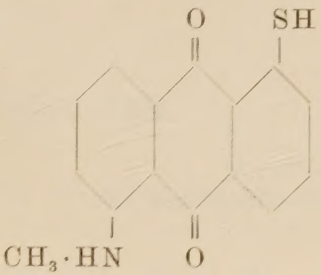


blaustichig rot | rot | gelbstichig rot.

Führt man in die Amidogruppe einen einzigen Alkylrest ein, so tritt wiederum eine Vertiefung ein:

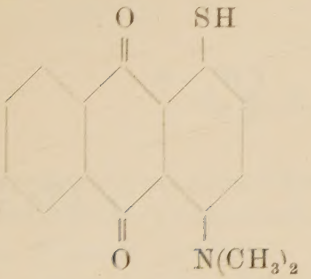


rotstichig violett

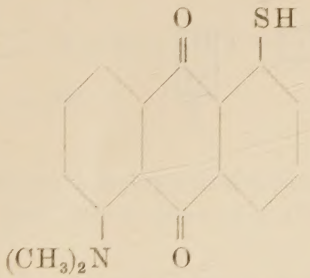


bordeauxrot.

Ist ausser der SH-Gruppe eine tertiäre basische Gruppe vorhanden, so wird die Vertiefung noch weiter verstärkt:

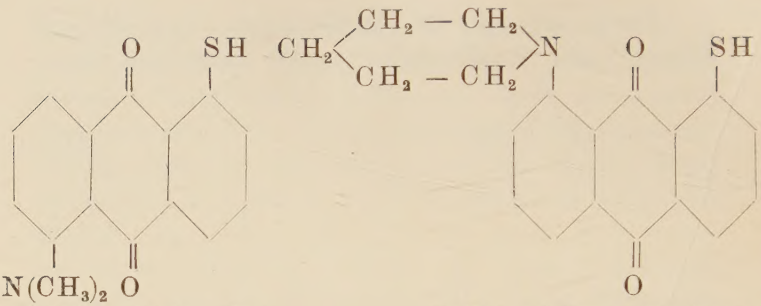


schwachrotstichiges Blau



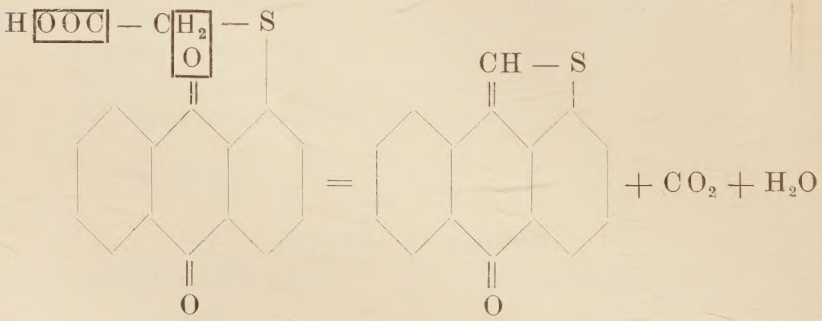
schwachblaustichiges Rot.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass auch bei den sekundären und tertiären Aminen die Vertiefung in der 4-Stellung die stärkste ist. Was den Ersatz der Dimethylamino-gruppe durch die ebenfalls tertiäre Piperidogruppe anbelangt, so vertieft letztere die Färbung mehr als erstere:



schwachblaustichiges Rot tiefblaustichiges Bordeauxrot.

Im zweiten Teil der folgenden Arbeit habe ich schliesslich noch mit der Thioglykolsäure des 1-Merkaptans eine interessante Ringschliessung ausgeführt. Erhitzt man nämlich die α-Thioglykolsäure des Anthrachinons mit Essigsäureanhydrid, so findet eine Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser statt, und es kommt in folgender Weise eine Thiophenringbildung zustande:

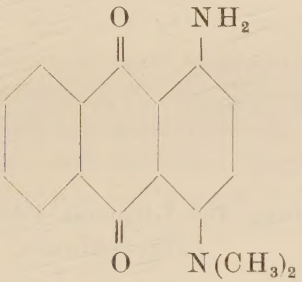


Von dem so erhaltenen Anthrachinothiophen habe ich schliesslich noch ein Bromderivat dargestellt und Nitrierungsversuche mit ersterem ausgeführt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass alle in dieser Arbeit enthaltenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbestimmungen nach Dennstedt, die Stickstoffbestimmungen nach Dumas ausgeführt wurden.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für den ersten Teil der Arbeit bildete das 1-Amino-4-Dimethylaminoanthrachinon



$C_{16}H_{14}N_2O_2 = 266{,}13,$

welches ich, wie auch meine übrigen Ausgangsmaterialien, der Güte der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld verdanke.

Das 1-Amino-4-Dimethylaminoanthrachinon wird dargestellt nach dem D. R. P. No. 136 777 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (Verfahren zur Darstellung von tertiären Basen der Anthrachinonreihe) durch Erhitzen von 1—4-Nitroamidoanthrachinon mit einer 10prozentigen alkoholischen Dimethylaminlösung im Autoklaven auf 120°.

Das 1-Amino-4-Dimethylaminoanthrachinon, das ich schon in ziemlich reinem Zustand erhielt, wurde für die Analyse noch einmal umkristallisiert. Zu diesem

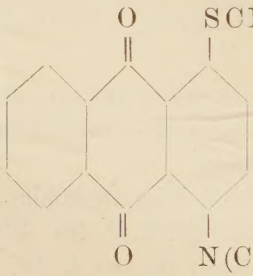
Zwecke wurde es in heissem Pyridin gelöst und mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt, welche mit wenig Pyridin wieder fortgenommen wurde, worauf es beim Erkalten in Form rötlichvioletter Nadeln vom Schmelzpunkt 192° erhalten wurde.

Analyse:

0,1778 g gaben 0,4693 g CO_2
0,0845 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_2O_2$ (Mol.-Gew. 266,13)	
C 72,14 %	71,99 %
H 5,30 %	5,32 %.

Darstellung des 1-Rhodan-4-Dimethylamino-anthrachinons.



$C_{17}H_{12}N_2O_2S$ = 308,17

1 g 1-Amino-4-Dimethylaminoanthrachinon wurde unter Erwärmen in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung unter Rühren mit der Turbine und Kühlen mit Eis und Kochsalz durch Zugabe einer Lösung von 0,3 g Natriumnitrit

in 5 ccm Wasser diazotiert. Es entstand eine klare rote Lösung, die durch ein Faltenfilter gegossen und dann mit einer wässerigen Lösung von 0,3 g Rhodankalium versetzt wurde, wobei das Diazorhodanid in Form roter Nadeln ausfiel. Das Gemisch wurde nun über freier Flamme erwärmt, wobei zunächst das Diazorhodanid in Lösung ging, während erst nach längerem Kochen unter Stickstoffentwicklung das Kernrhodanid in Form dunkelroter Nadeln ausfiel. Nun wurde an der Saugpumpe abfiltriert und nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser das Rhodanid in Gestalt schön kristallisierter, dunkelroter Nadeln von beträchtlicher Länge erhalten.

Das Produkt löst sich leicht in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Eisessig, Pyridin, Benzol und Toluol. Es kristallisiert jedoch aus diesen Lösungen nur äusserst schwer aus. Schöne, und vor allen Dingen analysenreine Kristalle wurden nur auf folgende Weise erhalten: Das Rohprodukt wurde in Eisessig gelöst. Aus dieser Lösung fiel schon beim Zusatz von wenig Wasser der grösste Teil wieder aus, jedoch nicht kristallisiert. Dieses Produkt wurde abfiltriert und mit Essigsäure von immer mehr abnehmender Stärke und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank liess es sich dann sehr schön aus Toluol umkristallisieren. Es wurde in Form bordeauxroter Nadeln erhalten, die, mit Ligroin nachgewaschen und getrocknet, den konstanten Schmelzpunkt von 240,5° zeigten.

Die Ausbeute an umkristallisierter Substanz betrug rund 95 % der Theorie.

Analyse:

0,0720 g gaben 0,1753 g CO_2
0,0267 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2S$ (Mol.-Gew. 308,17)	
C 66,20 %	66,40 %
H 3,92 %	4,15 %.

0,0703 g gaben 0,0538 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 10,40 %	10,51 %.

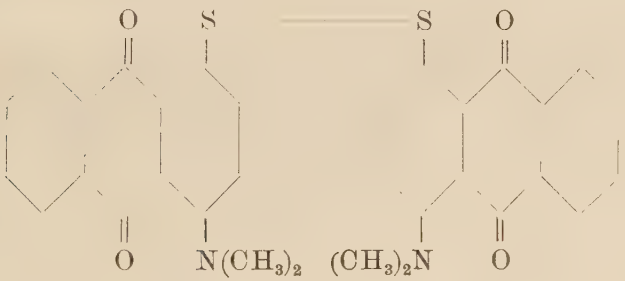
1-Merkapto-4-Dimethylaminoanthrachinon.

Wie in der Einleitung erwähnt, wird die Aufspaltung des Rhodanids durch alkoholisches Kali bewirkt, welches stets in 10prozentiger Lösung verwandt wurde. So wurde z. B. 1 g Rhodanid mit 50 ccm alkoholischem Kali am Rückflusskühler erwärmt. Nach wenigen Minuten erhält man eine tiefdunkelblaue Lösung des Kaliumsalzes des Merkaptans. Es wurde nun mit heissem Wasser verdünnt und sofort an der Saugpumpe filtriert. Die Spaltung verläuft bei vorliegendem Rhodanid quantitativ, so dass auf der Nutsche kaum ein nennenswerter Rückstand vorhanden ist. Die so erhaltene Lösung des Merkaptans kann für die Darstellung von Derivaten, wie unten beschrieben werden wird, direkt Verwendung finden. Aus der Merkaptidlösung konnte man das freie Merkaptan durch Ansäuern erhalten. Es konnte jedoch nicht zur Analyse gebracht werden, da es beim Umkristallisieren, wie die meisten Merkaptane der Anthrachinonreihe, zum Teil sofort in Disulfid überging, so dass immer Gemische von Merkaptan und Disulfid von wechselndem Schmelzpunkt erhalten wurden.

Wie die andern Anthrachinonmerkaptane, ist auch das 1-Merkapto-4-Dimethylaminoanthrachinon ein Farb-

stoff. Es zieht sehr leicht und vollständig in wässeriger Emulsion auf die Wollfaser auf und wird auf dieser zu Disulfid oxydiert. Die schönsten Ausfärbungen wurden auf folgende Weise erhalten: Die Merkaptidlösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert, wobei das freie Merkaptan ausfällt. In die so erhaltene Suspension bringt man gut genetzte Wolle und erhitzt allmählich bis zum lebhaften Sieden. Auf diese Weise erhält man eine gleichmässige, blauviolette Ausfärbung, die gegen Seife beständig ist.

Disulfid.



$C_{32}H_{24}N_2O_4S_2 = 564{,}32.$

Wie oben erwähnt wurde, entsteht aus dem Merkaptan sehr leicht das Disulfid. Zur Oxydation dienten folgende Methoden:

1. Die filtrierte Merkaptidlösung wurde 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und langsam ein Luftstrom durchgesaugt. Es schied sich allmählich das gewünschte Disulfid kristallinisch als blauer Niederschlag ab.

2. Rascher erhielt ich das Disulfid durch Versetzen der Merkaptidlösung mit Oxydationsmitteln wie Ferricyankalium, Wasserstoffsuperoxyd u. a. In diesem Falle schied sich das Disulfid jedoch in amorphem Zustande aus.

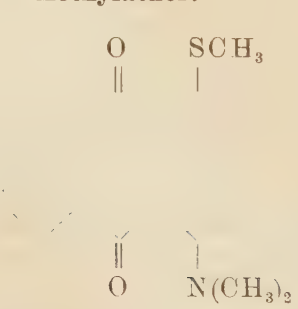
Das Disulfid wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt, wobei Kriställchen von blauvioletter Farbe erhalten wurden. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, indem das Produkt über 220° unter Zersetzung allmählich schmilzt.

Analyse:

0,1232 g gaben 0,3068 g CO_2
0,0527 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{32}H_{24}N_2O_4S_2$ (Mol.-Gew. 564,32)	
C 68,05 %	67,92 %
H 4,29 %	4,79 %.

Methyläther.



$C_{17}H_{15}NSO_2 = 297,18.$

0,6 g Rhodanid wurden wie beschrieben mit 30 ccm alkoholischem Kali verseift. Zu der mit Wasser versetzten abfiltrierten Lösung wurde die berechnete Menge Jodmethyl zugegeben und das Gemisch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Methyläther sich in Form blauer Nädelchen abschied. Zur vollkommenen Abscheidung wurde mit Wasser stark verdünnt und dann abfiltriert.

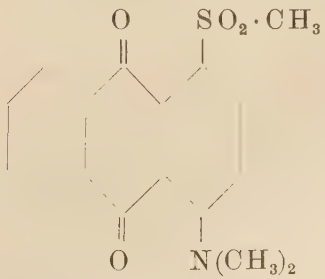
Nach dem Trocknen wurde der Methyläther aus Pyridin umkristallisiert und in Form violetter, metallglänzender Nadeln erhalten, die mit heissem Wasser gründlich nachgewaschen wurden und nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 247° zeigten.

Analyse:

0,1817 g gaben 0,4577 g CO_2
0,0761 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{15}NSO_2$ (Mol.-Gew. 297,18)	
C 68,65 %	68,70 %
H 5,08 %	4,69 %.

Sulfon des Methyläthers.



$C_{17}H_{15}NSO_4 = 329{,}18.$

0,6 g umkristallisierter Methyläther wurden in 15 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung der doppelten theoretisch berechneten Menge Chromsäure (0,3 g) in Eisessig versetzt und sodann einige Minuten gekocht, wobei die ursprüngliche violette Farbe in Rot umschlägt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in Eiswasser gegossen,

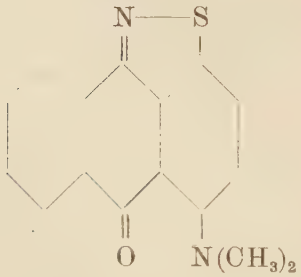
wodurch das Methylsulfon als dunkelrotes Produkt ausfiel. Es wurden 0,5 g Rohprodukt erhalten. Dasselbe wurde zur Reinigung aus Pyridin unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert und als rotbraune Nädelchen vom Schmelzpunkt 193° erhalten.

Analyse:

0,1256 g gaben 0,0874 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{15}NSO_4$ (Mol.-Gew. 329,18)	
S 9,74 %	9,56 %.

Thiazol.



$C_{16}H_{12}N_2SO = 280{,}17.$

0,5 g umkristallisiertes Rhodanid wurden mit 25 ccm konzentriertem wässerigem Ammoniak 5—6 Stunden im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten entwichen beim Öffnen des Rohres Gase unter starkem Druck und im Rohre zeigten sich grüne, goldglänzende Kristalle in einer Ausbeute von 0,5 g Rohprodukt. Versuche, den Stoff umzukristallisieren, schlugen zuerst alle fehl. Erst als derselbe in Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht und dann aus dieser Lösung mit

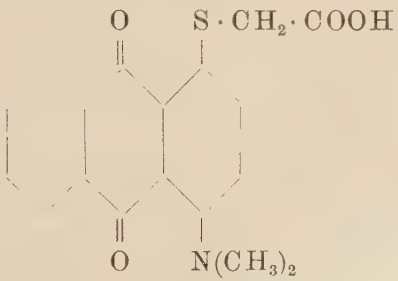
Wasser in fein verteiltem amorphem Zustande wieder ausgefällt wurde, gelang es, ihn aus Benzol in Form goldgrün glänzender Kristalle zu erhalten, die den scharfen Schmelzpunkt 211,5° zeigten.

Analyse:

0,1423 g gaben 0,3581 g CO_2
0,0526 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}N_2SO$ (Mol.-Gew. 280,17)	
C 68,53 %	68,63 %
H 4,32 %	4,14 %.

Thioglykolsäure.

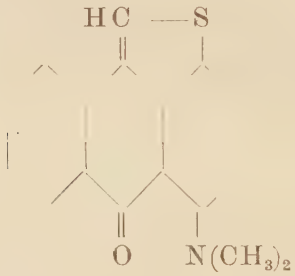


$C_{18}H_{15}NSO_4 = 341,18.$

1 g umkristallisiertes Rhodanid wurde wie oben mit alkoholischem Kali verseift; zu der schnell abfiltrierten Lösung wurde dann ein Überschuss der theoretisch berechneten Menge Monochloressigsäure, in Natronlauge gelöst, gegeben und das Gemisch eine halbe Stunde gekocht. Die dunkelblaue Farbe der Merkaptidlösung ging hiebei in rotviolett über. (Die Lösung muss am Schluss noch alkalisch reagieren.) Es wurde vom nebenbei entstandenen

Disulfid abfiltriert und aus dem Filtrat die Thioglykolsäure mit konzentrierter Salzsäure in Freiheit gesetzt, wobei sie als blauvioletter Niederschlag erhalten wurde. Zur weiteren Reinigung wurde sie in Soda gelöst und wieder mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Diese Operationen wurden 3—4 mal wiederholt. Kristallisiert konnte die Verbindung jedoch nicht erhalten werden. Sie wurde sofort weiter verarbeitet zur Darstellung des

Thiophens



$C_{17}H_{13}NSO = 279{,}17.$

1 g gereinigte Thioglykolsäure wurde mit 25 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im Bombenrohre 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Bombenrohres entweicht unter Druck Kohlensäure. Ein Teil des entstandenen Produkts hatte sich an den Wänden des Rohres abgeschieden, der weitaus größere jedoch war in Lösung geblieben und konnte daraus durch Zusatz von viel Wasser in Form von gelben Kristallblättchen gewonnen werden. Durch mehrmaliges Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gelang es, das Produkt in glänzenden, hellbraunen Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 139,5° zu erhalten.

Das Produkt war jedoch nicht das gewünschte freie Thiophen, sondern offenbar das Thiophenacetat, was

aus der Analyse und der Prüfung auf Essigsäure mit Hilfe der Kakodylreaktion sich mit Bestimmtheit ergab.

Analyse:

I 0,0782 g gaben 0,0544 g $BaSO_4$
II 0,0832 g gaben 0,0572 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}NSO \cdot CH_3COOH$ (Mol.-Gew. 339,20)	
S 9,45%	I 9,55% II 9,44%.

Nun wurde versucht das freie Thiophen darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das oben erhaltene Produkt fein pulverisiert und eine halbe Stunde mit Sodalösung gekocht. Dann wurde es in Pyridin gelöst und mit Wasser ausgefällt. Auf diese Weise wurde ein neuer Stoff erhalten, der in gelben Nadeln kristallisierte, die einen scharfen Schmelzpunkt von 241° aufwiesen. Überraschenderweise stimmen die Analysen nicht auf das erwartete Thiophen.

Analyse:

0,2260 g gaben 0,5815 g CO_2
0,0923 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}NSO$ (Mol.-Gew. 279,17)	
C 73,07%	70,17%
H 4,69%	4,57%.

0,1481 g gaben 0,1049 g $BaSO_4$
0,2046 g gaben 0,1459 g $BaSO_4$.

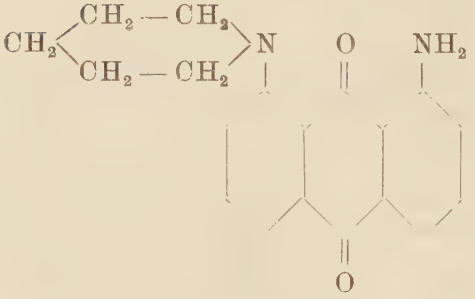
Berechnet:	Gefunden:
S 11,48 %	9,73 % 9,79 %.

0,1534 g gaben 6,7 ccm N
t = 23°, b = 743 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
N 5,02 %	4,79 %.

Da mir das Ausgangsmaterial schliesslich fehlte, so soll die Aufklärung der Reaktion von anderer Seite erfolgen.

8-Piperido-1-Aminoanthrachinon



$C_{19}H_{18}O_2N_2 = 306{,}16$

war das zweite tertiäre Amin der Anthrachinonreihe, das mir zur Bearbeitung vorlag. Zeigte schon das oben behandelte Dimethylaminoanthrachinon basische Eigenschaften, so sind diese beim vorliegenden Material durch den Piperidorest noch stärker ausgeprägt.

Das 1-Piperido-8-aminoanthrachinon bildet violettschwarze, rhomboëdrische Kristalle, die in Alkohol und Toluol kaum, in Benzol schwer, in Pyridin sehr leicht löslich sind.

Es wurde für die Analyse in Pyridin unter Anwendung von Tierkohle gelöst und durch Zusatz von Wasser auskristallisiert. Rein zeigte es den Schmelzpunkt 180°.

Analyse:

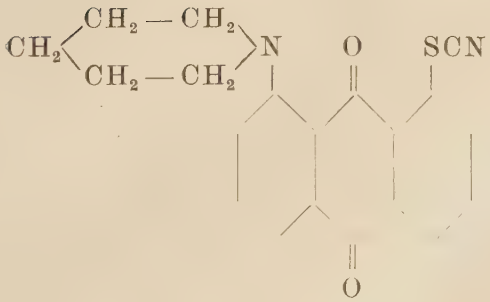
0,2152 g gaben 0,5892 g CO_2
0,1174 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{19}H_{18}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 306,16)	
C 74,47 %	74,67 %
H 5,92 %	6,10 %.

0,1723 g gaben 14,1 ccm N
t = 20°, b = 750 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,15 %	9,19 %.

Darstellung des Rhodanids.



$C_{20}H_{16}O_2N_2S$ = 348,20.

1 g 8-Piperido-1-Aminoanthrachinon wurde, fein pulverisiert, in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 1,5 ccm einer Nitrosylschwefelsäure, die

durch Lösen von 3 g Natriumnitrit in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure hergestellt war, diazotiert. Es wurde kurze Zeit geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wurde die Diazosulfatlösung auf Eis gegossen und stark mit Wasser verdünnt. Nun wurde durch ein Faltenfilter filtriert und mit einer wässerigen Lösung von 0,5 g Rhodankalium versetzt, wobei sich das Diazorhodanid in schönen Nadeln abscheidet. Nach dem Verkochen und Eindampfen kristallisierte beim Erkalten das Rhodanid als Sulfat in rotbraunen Nadeln aus, die beim Digerieren mit Sodalösung zersetzt wurden und das freie Rhodanid als blauschwarzes Produkt lieferten. Letzteres löste sich zum Unterschied von seinem Sulfat leicht in Alkohol. Das Sulfat selbst ist zwar bei längerem Kochen auch in Alkohol löslich, da es durch letzteren gespalten wird. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ (98 %). Das Rhodanid wurde aus Alkohol umkristallisiert und in Gestalt schöner, tief dunkelvioletter, bis zu 1 cm langer Nadeln vom Schmelzpunkt 164° erhalten.

Analyse:

0,1625 g gaben 0,4114 g CO_2
0,0736 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{20}H_{16}O_2N_2S$ (Mol.-Gew. 348,20)	
C 68,93 %	69,05 %
H 4,63 %	5,07 %.

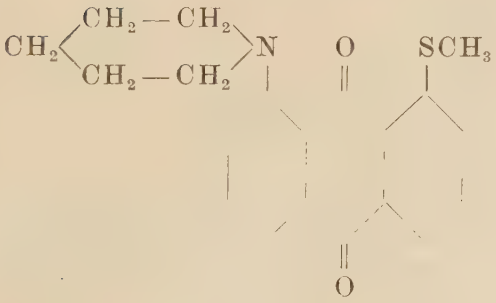
0,1839 g gaben 0,1209 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 9,21 %	9,03 %.

8-Piperido-1-Merkaptoanthrachinon.

Auch das 8-1-Piperido-Rhodanid lässt sich sehr leicht verseifen. Es geschah dies genau in derselben Weise und mit denselben Mengenverhältnissen wie oben beim 1-4-Dimethylaminorhodanid angegeben wurde. Das Merkaptan zieht sehr leicht auf Wolle auf, und das durch Oxydation daraus entstehende Disulfid färbt die Faser sehr schön und gleichmässig bordeauxrot, eine Farbe, die gegen Seife beständig ist.

Methyläther.



$C_{20}H_{19}O_2NS = 337{,}21.$

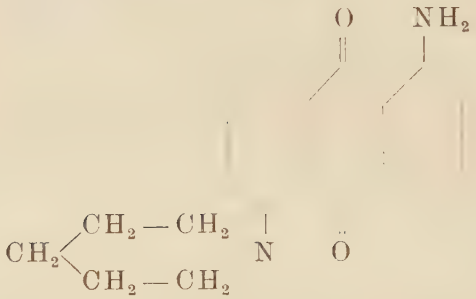
1 g Rhodanid wurde auf die bekannte Weise verseift und die mit Wasser verdünnte abfiltrierte Merkaptidlösung mit der theoretisch berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach viertelstündigem Kochen fiel der Methyläther in guter Ausbeute als rotes Produkt aus, das aus Alkohol umkristallisiert werden konnte, wodurch grosse braunrote Nadeln erhalten wurden, die bei 187° schmolzen.

Analyse:

0,1662 g gaben 0,1132 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{20}H_{19}O_2NS$ (Mol.-Gew. 337,21)	
S 9,51 %	9,35 %.

5-Piperido-1-Aminoanthrachinon



$$C_{19}H_{18}O_2N_2 = 306{,}16,$$

ein drittes tertiäres Amin der Anthrachinonreihe, bildet braunrote, zu Drusen vereinigte Kristalle, die in Pyridin löslich sind und hieraus umkristallisiert den Schmelzpunkt 149° zeigten.

Es besitzt wie das 8-1-Piperidoamin basische Eigenschaften und verhält sich überhaupt analog wie dieses.

Analyse:

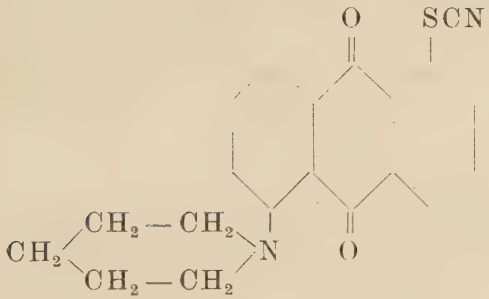
0,1767 g gaben 0,4820 g CO_2
0,0956 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{19}H_{18}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 306,16)	
C 74,47 %	74,39 %
H 5,92 %	6,05 %.

0,1546 g gaben 12,8 ccm N
t = 19°, b = 744 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,15 %	9,27 %.

Darstellung des Rhodanids.



$C_{20}H_{16}O_2N_2S = 348{,}20.$

1 g 5-1-Piperidoamin wurde, genau wie oben das 8-1-Piperidoamin, mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert und die Diazosulfatlösung auf Eis gegossen, mit Wasser verdünnt, abfiltriert und mit überschüssigem Rhodankalium versetzt. Nach dem Verkochen schied sich das Rhodanid als braungelbes Sulfat ab, das, fein pulverisiert und dann zehn Minuten mit Sodalösung gekocht, dunkelviolettes Rhodanid lieferte.

Das Rhodanid wurde in Alkohol gelöst und kristallisierte aus dieser Lösung durch Zusatz von heissem Wasser als violette glänzende Nadeln aus. Diesen kam ein Schmelzpunkt von 164° zu.

Analyse:

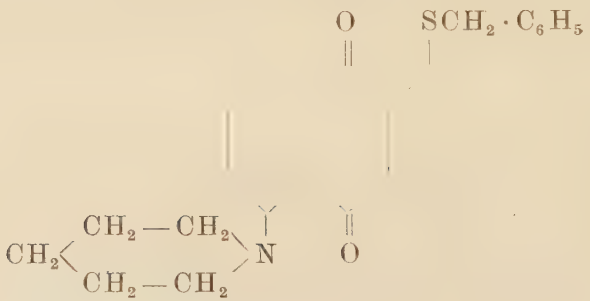
0,1688 g gaben 0,4272 g CO_2
0,0705 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{20}H_{16}O_2N_2S$ (Mol.-Gew. 348,20)	
C 68,93 %	69,02 %
H 4,63 %	4,67 %.

0,1359 g gaben 0,0884 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 9,21 %	8,93 %.

Benzyläther.



$$C_{26}H_{23}O_2SN = 413{,}24.$$

1 g fein pulverisiertes Rhodanid wurde in Alkohol aufgeschwemmt und mit 50 ccm 10%igem alkoholischem Kali verseift. Die abfiltrierte und mit Wasser verdünnte Merkaptidlösung wurde mit 1,5 ccm Benzylchlorid versetzt und geschüttelt. Nach einiger Zeit schieden sich dunkelrote Kristalle ab. Zu hohe Temperatur (über 60°) war zu vermeiden, da sonst das Reaktionsprodukt verharzte. Letzteres war in Benzol löslich und wurde hieraus umkristallisiert, indem man die Lösung mit Ligroin bis zur eben eintretenden Trübung versetzte und stehen liess. Auf diese Weise wurden tiefschwarze, zentimeterlange Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 210° aufwiesen.

Analyse:

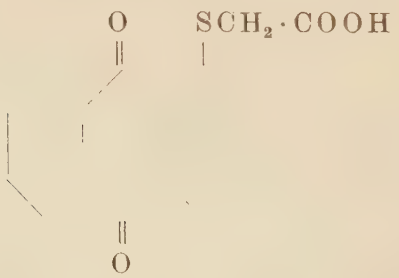
0,1379 g gaben 0,3826 g CO_2
0,0694 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{26}H_{23}O_2SN$ (Mol.-Gew. 413,24)	
C 75,50 %	75,67 %
H 5,61 %	5,63 %.

II. Teil.

Das Ausgangsmaterial für diesen Teil der Arbeit bildete das α-Rhodananthrachinon, das nach der von E. Herzog, Diss. Freiburg i. B. 1909, angegebenen Methode aus α-Amidoanthrachinon dargestellt wurde. Es wurde durchweg reines, aus Nitrobenzol umkristallisiertes Rhodanid vom Schmelzpunkt 241° angewandt.

α-Thioglykolsäure.



$C_{16}H_{10}O_4S = 298{,}14.$

18 g α-Rhodanid wurden in etwas Alkohol aufgeschwemmt und unter Leuchtgas mit 200 ccm 10 %igem alkoholischem Kali verseift, wobei das Rhodanid sich mit dunkelvioletter Farbe löste. Zu dieser Lösung des Kaliummerkaptides wurde dann eine konzentrierte wäs-

serige Lösung von 20 g Monochloressigsäure gegeben. Es wurde dann einige Zeit gekocht und das Reaktionsgemisch mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wurde die zum Teil schon ausgefallene Thioglykolsäure durch Zugabe eines grossen Überschusses von Sodalösung wieder in Lösung gebracht und nun von dem immer sich bildenden Disulfid abfiltriert. Aus dem Filtrate wurde durch Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure die Thioglykolsäure in Freiheit gesetzt. Sie bildete eine gelbe, flockige Masse, die zur Reinigung nochmals in Sodalösung gelöst und mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 64 % der Theorie. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure aus Nitrobenzol umkristallisiert, was jedoch mit ziemlichen Verlusten verknüpft ist, da über 40 % im Lösungsmittel zurückbleiben und daraus nicht wieder zu gewinnen sind.

Für die Analyse wurden 2 g Thioglykolsäure noch 3mal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es wurden so gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 250° erhalten:

Analyse:

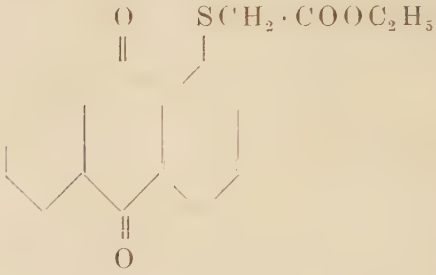
0,1988 g gaben 0,4708 g CO_2
0,0626 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}O_4S$ (Mol.-Gewicht 298,14)	
C 64,40 %	64,59 %
H 3,38 %	3,52 %.

0,1694 g gaben 0,1346 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 10,75 %	10,91 %.

Äthylester der Thioglykolsäure.



$C_{18}H_{14}O_4S = 326{,}17.$

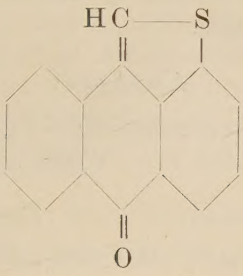
1 g einmal umkristallisierte Thioglykolsäure wurde mit 100 ccm 5 %iger alkoholischer Salzsäure versetzt und auf dem Dampfbade eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich bräunliche Kristalldrusen aus, die, mit Soda in einer Reibschale verrieben und dann mit Wasser ausgewaschen, aus Eisessig umkristallisiert werden konnten und so als hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 147,5° erhalten wurden.

Analyse:

0,1627 g gaben 0,3957 g CO_2
0,0632 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}O_4S$ (Mol.-Gew. 326,17)	
C 66,22 %	66,33 %
H 4,33 %	4,35 %.

α-Thiophen.



$C_{15}H_8OS = 236{,}12.$

5 g umkristallisierte Thioglykolsäure wurden mit 50 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre entwich Kohlensäure unter Druck und es zeigte sich, dass sich an den Wandungen eine Menge dunkelbrauner Kristalldrusen abgesetzt hatte. Diese wurden abfiltriert, zuerst mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen und schliesslich noch mit Sodalösung zur Entfernung saurer Substanzen gekocht. Das Thiophen ist in Eisessig ziemlich leicht löslich und wurde hieraus umkristallisiert und als gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 179° erhalten.

Das Essigsäureanhydridfiltrat wurde durch Erwärmen mit Wasser zersetzt, die gebildete Essigsäure mit Wasserdämpfen zum grössten Teil vertrieben und die zurückbleibende Flüssigkeit noch stark mit Wasser verdünnt. Hiebei fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der auch noch Thiophen enthielt und in Essigsäure löslich war. Aus dieser Lösung konnte jedoch kein Thiophen erhalten werden. Um es zu gewinnen, wurde das gelbbraune Produkt der Sublimation unterworfen. Das Thiophen sublimierte hiebei als lockere, hellgelbe Kristallflocken über, die sich durch grosse Reinheit auszeichneten.

Diese wurden zusammen mit dem direkt aus der Essigsäureanhydridlösung ausgeschiedenen Thiophen umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Thiophen betrug ca. 75 % der Theorie.

Analyse:

0,1930 g gaben 0,5371 g CO_2
0,0658 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_8OS$ (Mol.-Gew. 236,12)	
C 76,23 %	76,10 %
H 3,41 %	3,81 %.

0,1407 g gaben 0,1388 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 13,58 %	13,55 %.

Bromierung des Thiophens. Monobromthiophen.

$C_{15}H_7OSBr = 315{,}07$.

3,5 g reines Thiophen wurden in 25 ccm Eisessig, 6 g Brom ebenfalls in 25 ccm Eisessig gelöst, beide Lösungen zusammengegossen, 1 Stunde auf dem Dampfbade erwärmt und 6 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich ein dunkelroter Kristallbrei abgesetzt, der abgesaugt wurde und stark nach Brom roch. Er wurde mit Wasser nachgewaschen.

Das Produkt war in kaltem Eisessig etwas löslich, aus der roten Lösung fielen auf Zusatz von Wasser rote Flocken aus. In warmem Eisessig wurde Brom entwickelt, die Lösung färbte sich hellgelb und hieraus kristallisierten hellgelbe Nadeln aus. Auch beim Trocknen des roten Kristallkuchens im Wassertrockenschranke wurde Brom frei und die Farbe ging in gelblich Weiss über.

Offenbar entsteht bei der Reaktion zuerst ein bromreicheres Produkt, das nur in der Kälte beständig ist, sich beim Erwärmen für sich oder in Lösung zersetzt und schliesslich in das Monobromthiophen übergeht.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig wurde das Produkt in Gestalt 2—3 cm langer, seideglänzender, hellgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 196° erhalten, in einer Ausbeute von 2,2 g.

Analyse:

0,1823 g gaben 0,1083 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_7OSBr$ (Mol.-Gew. 315,07)	
Br 25,38 %	25,16 %.

Nitrierung des Thiophens.

9,5 g umkristallisiertes Thiophen wurden in 160 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ebenso 4,3 g fein pulverisiertes Kaliumnitrat in 160 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Diese Nitrierungslösung wurde unter Kühlung mit Eis und Kochsalz und Rühren mit der Turbine in feinem Strahl aus einem Tropftrichter zur Thiophenlösung zugegeben. Hierauf wurde noch eine Stunde gerührt, das dunkelrote Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und der sich abscheidende gelbe Niederschlag nach dem Absitzen an der Saugpumpe abfiltriert. Auf diese Weise wurden 12,2 g Rohprodukt erhalten, das aus viel Eisessig, ca. 1000 ccm, umkristalliert werden konnte. Die Ausbeute an reiner Substanz vom konstanten Schmelzpunkt 232° betrug 8 g.

Die Identifizierung des erhaltenen Produktes als Nitrothiophen gelang nicht, da die Analysen von der Theorie verschiedene Werte ergaben.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann, meinen wärmsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und Interesse, das er mir während meiner Studienzeit in Freiburg i. B. stets entgegengebracht hat.